Untersuchungen über die Abhängigkeit der Gradation photographischer Schichten von der Wellenlänge des Lichtes

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

WOLFGANG BRÜCKNER
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Gradation photographischer Schichten von der Wellenlänge des Lichtes

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

WOLFGANG BRÜCKNER
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1934

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *A. L. Bernoulli* und *Fr. Bürki*.

Basel, den 19. Juni 1934.

Prof. *Th. Niethammer*.
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XVII
Fasciculus Quintus.

MEINEN LIEBEN ELTERN

139. Untersuchung über die Abhängigkeit der Gradation photographischer Schichten von der Wellenlänge des Lichtes.

Mit vorliegender Arbeit beabsichtigen wir, die Abhängigkeit der Schwärzungskurve, also der Gradation, photographischer Negativemulsionen von der Wellenlänge des Lichtes kennen zu lernen. Die Untersuchung stützt sich auf eine frühere Publikation von *Bürki* und *Pfrunder*[1]). In jener Abhandlung wurde kurz das Prinzip und die Ausführung eines Versuches angegeben, der einen Vergleich von Zeit- und Intensitätsgradationen wiedergibt, und auf Grund dessen die generelle Annahme ausgesprochen wird, dass für alle Wellenlängen die Intensitätsgradationen steiler seien als die Zeitkurven[2]). Gerade diese interessante, aber durch den einen Versuch keineswegs als bewiesen zu betrachtende Frage bildete für uns den Ausgangspunkt der neuen Versuche.

Im Prinzip handelt es sich darum, folgende drei Fragen zu klären:

[1]) *Bürki* und *Pfrunder*, Über den Einfluss der Sensibilisierung photographischer Schichten auf ihre spektrale Empfindlichkeit und Gradation. Helv. **13**, 237 (1930).

[2]) Ebenda S. 253 und 265, sowie *Hübl*, Phot. Korr. **1919**, 363.

1) wie steht es mit der Steilheit der verschiedenen Gradationen, d. h. mit der Neigung des geraden Teiles der Schwärzungskurve gegen die Abszissenachse? Sie ist möglichst genau zu messen und zu untersuchen, wie stark sie sich von Wellenlänge zu Wellenlänge verändert;

2) wie verhält sich der Unterschied zwischen Zeit- und Intensitätsgradation bei verschiedenen Emulsionen (dargestellt durch den Exponentialkoeffizienten p)?

3) wie wird die Gradation einer Emulsion durch nachträgliche Sensibilisierung beeinflusst? Erfährt das Verhältnis zwischen Zeit- und Intensitätskurven dadurch eine Änderung (Feststellung durch Sensibilisierungsversuche mit nichtsensibilisierten Handelsplatten)?

Die zuerst begonnenen Versuche mit Hypersensibilisierung liessen wir bald wieder fallen, da die von uns untersuchten panchromatischen Emulsionen durch die Hypersensibilisierung (mit Silbersalzen) so gut wie keine Zunahme ihrer Empfindlichkeit zeigten und das zweimalige Behandeln unsensibilisierter Schichten in wässerigen Lösungen zu einer Häufung der Fehlerquellen und zu grossen Unregelmässigkeiten der Resultate führte.

I. Experimentelle Hilfsmittel.

Zur Durchführung unserer experimentellen Arbeiten benötigten wir folgende Hilfsmittel und Apparate.

A. Lichtquellen.

1. Als Lichtquelle für die Sensitometrie dienten uns fast ausschliesslich Magnesium-Blättchen von 0,002 g Gewicht, wie sie in Verbindung mit dem *Eder-Hecht*-Graukeil zur Verwendung kommen[1]).

2. Die Belichtung der Spektralaufnahmen erfolgte durch eine Wolfram-Vakuum-Punktlichtlampe für Wechselstrom, die unter Vorschaltung eines Widerstandes mit 2,5 Amp. am 220 Volt-Lichtnetz brannte.

3. Mit einer Quecksilberdampflampe System *Heraeus* eichten wir die Spektralaufnahmen durch Aufkopieren der bekannten Linien des Quecksilber-Spektrums auf die mit der Punktlichtlampe aufgenommenen Spektren.

B. Apparate zur Aufnahme und Messung unserer Versuche.

1. Sensitometer.

Zur Messung der absoluten Empfindlichkeit von Platten und Filmen bedienten wir uns so gut wie ausschliesslich eines *Eder-Hecht*-Graukeil-Sensitometers mit der Keilkonstanten 0,401[1]), das neben der neutralgrauen Skala beiderseits je vier farbige Gelatinefilter enthält, um die Farbenempfindlichkeit für rot, gelb, grün und blau bestimmen zu können.

[1]) *Eder*, Ein neues Graukeil-Photometer, *Knapp* (Halle) 1920.

2. Schwärzungsmesser.

a) Ein Densograph nach *Goldberg*[1]) mit der kleinen von *Bürki* und *Pfrunder* beschriebenen Änderung zur Messung der ca. 14 cm langen Spektralaufnahmen[2]).

b) Ein Polarisationsphotometer nach *Martens*[3]).

3. Zeitmessapparate.

Für kurze Zeiten kam eine elektrische Uhr mit laut tickendem Sekundenzeiger zur Verwendung, die an eine Normalpendeluhr des Instituts angeschlossen war. In der Regel genügte aber eine Taschenuhr mit gut sichtbarem Sekundenzeiger, da es sich meist um längere Zeiten — bis zu 8 Minuten und mehr — handelte, bei welchen im Verhältnis zu anderen Fehlerquellen Bruchteile von Sekunden keine Rolle spielten.

4. Weitere Hilfsmittel, sei es zur Belichtung, Entwicklung, Trocknung, Sensibilisierung usw. der Versuchsaufnahmen, werden, soweit nötig, im Text angegeben.

II. Methoden und experimenteller Arbeitsgang zur Bestimmung der Gradation von Zeit- und Intensitätsserien.

1. Prinzipielles.

Entsprechend den zu Beginn genannten Aufgaben unserer Arbeit galt es vor allem, die von *Bürki* und *Pfrunder* kurz beschriebene Methode zu prüfen und auszubauen[4]).

Die Zeitskalen wurden mit Hilfe des Spektrographen in der gleichen Weise aufgenommen, wie es *Bürki* und *Pfrunder* getan hatten, d. h. in 10 Stufen auf die beiden Hälften einer 10 : 15 cm Platte oder eines Films.

Die Herstellung der Intensitätsserien erfolgte prinzipiell ebenfalls nach der Methode der genannten Autoren, doch wählten wir einen grösseren Belichtungsspielraum, indem wir für die Aufnahmen durchgehend eine längere Belichtungszeit einhielten. Das ergab eine Verlängerung der Gradationskurven und somit eine bessere Vergleichsmöglichkeit mit den Zeitkurven, besonders im Gebiet starker Schwärzung. Vor allem liessen die neuen Kurven aber eine genauere Bestimmung der γ-Werte zu.

2. Das Stufenfilter für die Intensitätsaufnahmen und seine Anfertigung.

Prinzip und Anwendung des Stufenfilters ist bereits von *Bürki* und *Pfrunder* beschrieben worden[5]). Das bei unseren Versuchen verwendete Stufenfilter bestand aus zwei Teilen mit je fünf stufenweise geschwärzten Streifen.

Seine Herstellung soll im folgenden beschrieben werden, da sich praktisch etwa 50% unserer Versuche darauf aufbauen.

---

[1]) *Goldberg*, Der Aufbau des photographischen Bildes, 2. Aufl., *Knapp* (Halle) 1925

[2]) *Bürki* und *Pfrunder*, loc. cit. S. 246.

[3]) *Martens*, Physikal. Z. **1**, 299 (1899); Photogr. Korr. **1901**, 228.

[4]) *Bürki* und *Pfrunder*, loc. cit., S. 246.

[5]) Dieselben, loc. cit., S. 253.

a) Experimentelle Vorbereitungen.

Aus schwarzem Papier wurde eine Maske geschnitten, die einen Schlitz von genau 9,5 mm Breite und etwa 145 mm Länge erhielt. Mit Hilfe von Bleistiftmarkierungen konnten auf dieser Maske, die hinter die Glasscheibe eines Kopierrahmens gelegt wurde, Filme oder Platten sukzessiv um genau 10 mm verschoben werden. Durch zweimal je fünf Belichtungen, deren Dauer und Intensität experimentell bestimmt werden musste, erhielten wir auf diese Weise ein 10stufiges Graufilter.

b) Lichtquelle und Belichtung.

Als Lichtquelle für die Anfertigung des Stufenfilters verwendeten wir die früher angegebene elektrische Lampe[1]), in welcher jedoch eine 4-Volt-Osrambirne mattiert mit genau 4 Volt Spannung brannte. Direkt vor dem Metalltubus befand sich eine Mattscheibe zur gleichmässigen Lichtverteilung und zur Verhinderung von Störungen durch Reflexionen innerhalb des Tubus. Dagegen wurde das Tageslichtfilter fortgelassen. Bei den Belichtungen ergab sich die interessante Feststellung, dass für eine gleichmässig abgestufte Zunahme der Schwärzungen die Zunahme der Belichtungszeit nur für die hellen Stufen annähernd logarithmischen Gesetzen folgte; mit zunehmender Schwärzung wichen die Belichtungsintensitäten aber von der logarithmischen Progression sowohl nach oben als auch nach unten oft stark ab. Es handelte sich bei uns je nach der Empfindlichkeit des Negativmaterials um Zeiten von 3 Sekunden bis ca. 200 Sekunden bei einer Entfernung der Lichtquelle von 50 cm bis 2 m. Aber auch die experimentell ermittelten Daten ergaben bei einer Wiederholung selten genau die gleiche Schwärzung, vielmehr war es zum grossen Teil Zufall, wenn es gelang, die gewünschte Stufenfolge annähernd zu reproduzieren.

c) Das Negativmaterial.

Grosse Schwierigkeiten bei der Herstellung des Graufilters entstanden durch die Verschiedenartigkeit der verwendeten Emulsionen.

Die ersten Versuche mit Roll- und Packfilm verschiedener Firmen führten zu ganz unbrauchbaren Resultaten. Erstens war in der Regel der Schleier viel zu stark, zum Teil deshalb, weil es schwer hielt, die gewünschten Packfilme 10 : 15 cm in ganz frischem Zustande zu erhalten. Zweitens war die Schwärzung über die notwendige Länge von 14 cm pro Streifen viel zu schwankend, und drittens ergaben sich Unschärfen besonders der Quecksilber-Linien auf den Spektralaufnahmen, weil die Filme in der Spektrographenkassette nicht vollständig plan lagen. Deshalb gingen wir zu Platten über. Versuche mit „*Lumière* bleue" zeigten, dass diese Platte zu weich arbeitete und zu früh solarisierte, so dass die Schwärzungszunahme besonders der dunklen Filterstreifen trotz sehr langer Belichtung zu gering wurde, ja, dass sie stellenweise kaum grösser war als die leider bei dieser Platte sehr starken Schwärzungsunterschiede innerhalb eines und desselben Filterstreifens.

[1]) *Bürki* und *Pfrunder*, loc. cit., S. 238.

Auf Grund praktischer Erfahrungen und einfacher Gradationsaufnahmen mit einem Graukeil machten wir Versuche mit der Silbereosin-Platte von *Perutz* und der Tiefdruckplatte[1]) der gleichen Firma. Beide Platten, besonders die Silbereosin-Platte, besitzen für weisses Licht eine Gradation mit einem ausserordentlich langen, fast geraden Abschnitt und eine schöne gleichmässige Schwärzung. Es zeigte sich tatsächlich, dass diese beiden Platten die besten Resultate ergaben.

d) Die Entwicklung.

Wir verwendeten den Zweischalen-Metol-Hydrochinon-Entwickler. Während 2 Minuten blieben die Platten in der Metol-Hydrochinon-Lösung; dann kamen sie für weitere 2 Minuten in die 10-proz. Pottaschelösung, wo sie eine befriedigend gleichmässige Schwärzung annahmen.

e) Bestimmung der Schwärzung und ihre Stellung im Koordinatensystem.

Die Prüfung der Graufilter erfolgte durch 8—10 Ablesungen pro Streifen mit dem *Martens*-Photometer. Aus diesen Ablesungen, die nur geringfügige Schwankungen aufwiesen, wurde der Mittelwert genommen und nach *Martens*[2]) die Schwärzung logarithmisch angegeben. Diese logarithmischen Werte wurden als Abszissenwerte unserer Intensitätskurvenbilder eingetragen, so dass sie genau den Werten der Zeitkurven entsprachen.

f) Das fertige Stufengraufilter und seine experimentellen Daten.

Aus einer grösseren Anzahl von Aufnahmen auf *Perutz*-Tiefdruck- und Silbereosin-Platten wurden schliesslich 2 Exemplare als brauchbar ausgewählt: für den hellen Teil des Graufilters eine Aufnahme auf *Perutz*-Tiefdruck- und für den dunklen Teil auf *Perutz* Silbereosin-Platte. Die Aufnahmen selbst waren auf Platten im Format 13 : 18 cm gemacht, und zwar so, dass wir nachträglich alle Randstücke mit dem Diamanten abschnitten. Diese Massnahme erwies sich sowohl hier als auch bei unseren späteren Versuchen als unbedingt notwendig, weil die im Handel erhältlichen Platten 10 : 15 cm (nicht nur die Packfilme) vielfach so alt waren, dass sie ausser dem Randschleier auch andere Unregelmässigkeiten zeigten, die ein genaues Ausmessen der Schwärzungen verunmöglichten. Die Formate 13 : 18 cm waren dagegen stets in einwandfreier Qualität erhältlich. Überdies wurde durch den Fortfall der Randstücke aller Platten jeder allfällig schon vorhandene Randschleier zuverlässig beseitigt.

[1]) Die Tiefdruckplatte wird heute unter dem Namen „D-Platte" hergestellt.

[2]) *Martens*, loc. cit.

Bei einem Schwärzungsunterschied von 4—5° zwischen zwei benachbarten Graustreifen wichen die abgelesenen Einzelwerte innerhalb eines Streifens fast nirgends um mehr als 0,3° nach oben oder unten ab.

Etwa vorhandene partielle Absorption unserer Filter prüften wir durch Vergleichsaufnahmen im Spektralapparat auf *Wellington* „soft spectrum"-Platten mit und ohne Filter. Es zeigte sich, wie Fig. 1 beweist, dass die Lichtschwächung sowohl für die Tiefdruck- als auch für die Silbereosin-Platte über das ganze Spektrum gleichmässig erfolgte.

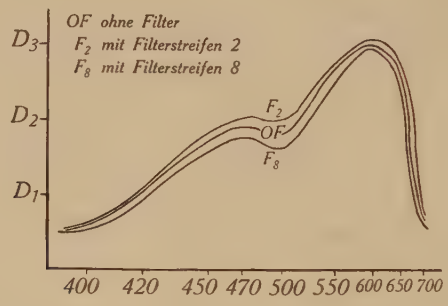


Fig. 1.

Die folgende Tabelle 1 enthält die Daten unseres Graufilters.

Tabelle 1.

Daten des Graufilters.

	Heller Teil (Streifen 1—5) auf *Perutz*-Tiefdruck-Platte [Em.-Nr. 22553].				Dunkler Teil (Streifen 6—10) auf *Perutz*-Silbereosin-Platte [Em.-Nr. 23498].		
	Belichtet mit 4 Volt-Lampe in 2 m Abstand	Mittlerer, im *Martens*-Photometer abgelesener Winkel	Errechnete Schwärzung (logarithmisch)		Belichtet mit 4 Volt-Lampe in 1 m Abstand	Mittlerer im *Martens*-Photometer abgelesener Winkel	Errechnete Schwärzung (logarithmisch)
1	unbelichtet ergibt nur Entwicklungsschleier	6,8°	0,07	6	3,0 sec.	27,65°	1,35
2	4 sec.	11,0°	0,49	7	3,75 sec.	32,4°	1,52
3	8 sec.	15,55°	0,80	8	4,25 sec.	37,3°	1,68
4	15 sec.	20,65°	1,07	9	5,0 sec.	44,5°	1,90
5	27 sec.	25,3°	1,27	10	6,0 sec.	50,15°	2,07

3. Herstellungsgang der Spektralaufnahmen für die Gradationsbestimmungen.

A. Die Belichtung der Spektralaufnahmen.

Die Aufnahme der Zeitskalen erfolgte mit 10 in geometrischer Progression steigenden Belichtungszeiten von 1, 2, 4 Sekunden usw. bis 512 Sekunden.

Für die Intensitätsskalen wurde das beschriebene Stufengraufilter vor die zu untersuchenden Negativmaterialien Schicht gegen Schicht mit diesen in die Spektrographenkassette gelegt. Dann wurde bei konstanter Lichtquelle und konstanter Belichtungszeit von je 4 Minuten ebenfalls durch Verschieben der Kassette um je 10 mm eine 10-stufige Skala aufgenommen.

Die hierzu verwendete Punktlichtlampe befand sich unter Zwischenschaltung einer kleinen Bikonvexlinse genau 200 cm vom Spalt des Spektralapparates entfernt.

Vorversuche hatten bei den langen Zeiten und den stärkeren Intensitäten eine störende Erscheinung gezeigt. Es bildeten sich nämlich beiderseits von den ca. 8—9 mm breiten Spektralaufnahmen Diffusionslichthöfe, die in das Bild der Nachbarspektren übergriffen, und welche offenbar nicht nur auf die nicht lichthoffreie Beschaffenheit des Aufnahmematerials zurückzuführen waren, sondern deren Ursache vor allem darin zu suchen war, dass der vor der Kassette befindliche Ausschnitt am Spektrographen fast 2 cm breit war. Wir fertigten uns deshalb eine schwarze Kartonmaske an, die einen nur 10 mm breiten Ausschnitt bekam, wodurch wir die Einwirkung diffusen Seitenlichtes verhindern konnten und praktisch lichthoffreie Aufnahmen erzielten.

Die Eichung der Aufnahmen erfolgte, wie bereits erwähnt, durch Aufkopieren des Quecksilber-Spektrums.

B. Behandlung des untersuchten Negativmaterials.

a) Allgemeines.

Für die Aufnahme einer Vergleichsserie von Zeit- und Intensitätsgradationen benötigten wir 4 Platten — oder Filme — 5 : 15 cm; je zwei mit zusammen 10 Spektren für eine Zeitskala und zwei für eine Intensitätsskala. Diese erhielten wir durch Halbierung der handelsüblichen Formate 10 : 15 cm oder in der früher beschriebenen Weise aus dem Format 13 : 18 cm. Für eine Vergleichsserie kam nur das Material der gleichen Packung und derselben Emulsionsnummer zur Verwendung. Wenn irgend möglich wurden auch Wiederholungen der Versuche immer mit der gleichen Emulsion vorgenommen.

b) Die Entwicklung.

Nach dem Belichten und Aufkopieren des Quecksilber-Spektrums wurden alle vier zu einem Versuch gehörenden Teilaufnahmen für ca. ½ Minute in Wasser gelegt und dann alle gleichzeitig entwickelt. Alle Versuche wurden mit ein oder zwei Ausnahmen, bei welchen es angegeben wird, unter stetem Schaukeln während 10 Minuten in Glycinentwickler[1]) hervorgerufen. Diese Zeit musste eingehalten werden, um die Entwicklung bis zu γ_∞ zu treiben, weil sich nur so ein Vergleich durchführen lässt. Für jeden Versuch nahmen wir 140 cm^3 frische Entwicklerlösung, die eine Temperatur von 18—19° C hatte. Dann wurden die Aufnahmen kurz abgespült, fixiert, gewässert und bei Zimmertemperatur zum Trocknen aufgestellt.

[1]) Rezept des Glycinentwicklers siehe *Eder*, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, 14.—15. Aufl., S. 68.

c) Die Sensibilisierung.

Einen grossen Teil unserer allgemeinen Sensibilisierungsversuche hatten wir mit dem auch von *Bürki* und *Pfrunder* verwendeten Chlorochrom[1]) begonnen. Leider war der Farbstoff später auf keine Weise mehr zu erhalten, so dass wir unsere Versuche damit abbrechen und zu Pinachromviolett (Höchst) übergehen mussten.

Brauchbare, d. h. zur Sensibilisierung geeignete Platten zu finden, war nicht einfach, weil fast alle Handelsfabrikate schon auf irgendeine in der Regel unbekannte Weise sensibilisiert sind und deshalb für unsere Zwecke nicht in Frage kamen. Sehr gut hatten sich die *Perutz*-Tiefdruckplatten bewährt. Neuerdings werden sie aber nicht mehr fabriziert. Statt dessen erhielten wir die D-Reproduktionsplatte der gleichen Firma, die sich glücklicherweise als ebenso brauchbar erwies. Schlecht oder gar nicht liessen sich dagegen *Agfa* Extrarapid und *Lumière* bleue sensibilisieren. Diapositivplatten kamen wegen der minimalen Empfindlichkeit als Ausgangsresp. Vergleichsmaterial nicht in Betracht. Überdies zeigten sie bei einer Entwicklungsdauer von mehr als etwa 3 Minuten sehr starken dichroitischen Schleier.

Die Sensibilisierung selbst erfolgte in einem Bad folgender Zusammensetzung:

4 cm³ Farbstofflösung 1 : 1000 alkoholisch
40 cm³ Alkohol absol.
40 cm³ Wasser dest.

Die Platten wurden in diesem Bad unter leichtem Schaukeln der Schale 4 Minuten bei 18—19° C gebadet und dann mit dem Heisslufttrockner „Fön" in 3—5 Minuten getrocknet bei einem Abstand von ca. 30 cm zwischen Platte und „Fön". Nach dem Baden mussten wir darauf achten, möglichst alle überschüssige Farbstofflösung von der Schicht zu entfernen, da sich leicht Tropfen bildeten, die eingetrocknet zu einer mehr oder weniger starken Marmorierung der Schicht führten. Zur Sensibilisierung nahmen wir nur 13 : 18 cm grosse Platten, die nach der Behandlung im Farbstoffbad in der früher dargelegten Weise in Streifen von 5 : 15 cm zerschnitten wurden.

d) Die Bestimmung der Gradation für beliebige Wellenlängen.

Durch Zerschneiden der entwickelten Negative in die einzelnen Spektren und ihre Ausmessung mit dem *Goldberg*-Densographen erhielten wir sowohl von den Zeitaufnahmen als von der Intensitätsfolge je eine 10-teilige Kurvenschar. Die von *Bürki* und *Pfrunder* ausführlich angegebene Methode[2]) ermöglichte, hieraus für jede

[1]) Chlorochrom *Calzavara*, Manufacture de produits chimiques purs, Paris.
[2]) Loc. cit., S. 246/247.

beliebige Wellenlänge des sichtbaren resp. von dem Negativmaterial photographierten Spektrums die Gradationskurve zu zeichnen. Je nach der Empfindlichkeit und dem Bereich der Sensibilisierung des untersuchten Materials ergab sich eine Gradationskurve aus 5—10 Punkten. Beim Zeichnen der Gradationskurven wählten wir dasselbe Verhältnis von $x : y$ wie *Bürki* und *Pfrunder*, so dass unsere Kurven mit den früheren vergleichbar sind.

Die mit einem Transporteur gemessenen Winkel des geraden Teiles der Kurve zur x-Achse, die als Grundlage zur Bestimmung von γ dienten, sind bis auf ca. $\pm 0{,}1^0$ genau. Diese Genauigkeit ist in einzelnen Fällen erheblich grösser, als sich die Richtung der Kurve überhaupt zeichnen liess; denn es kam gelegentlich vor, wie aus den folgenden Figuren leicht ersichtlich ist, dass einzelne Kurven, besonders der grösseren Wellenlängen, praktisch überhaupt kein ganz gerades Stück besassen, vielmehr in ihrer ganzen Länge eigentlich nur einem schwach gekrümmten S glichen oder einen einfachen Bogen bildeten. In solchen Fällen konnte das gerade Stück nur nach der Erfahrung gezeichnet werden, indem aus mehreren Möglichkeiten die wahrscheinlichste und bei Wiederholungen die am häufigsten wiederkehrende Richtung festgehalten wurde.

Die Zahl der miteinander verglichenen Wellenlängen beschränkte sich bei gut panchromatischem Material auf maximal 8 Werte, d. h. auf $\lambda = 400$, 420, 450, 470, 500, 550, 600 und 650 mμ. Bei orthochromatischen oder nicht sensibilisierten Emulsionen reichte die Vergleichsmöglichkeit natürlich nicht so weit. Eine Ausnahme macht die von uns sensibilisierte D-Platte. Hier reicht die Messbarkeit bis zu $\lambda = 700$ mμ.

e) Die Bestimmung des Schwarzschildkoeffizienten p.

Die Schwärzung S einer photographischen Schicht ist nach *Schwarzschild* $S = F(i \cdot t^p)$. Aus praktischen Rücksichten wählen wir für die graphische Darstellung als Abszissen die Logarithmen von i bzw. t. Es ist dann:

$$S = f\{\log(i \cdot t^p)\} = f\{\log i + p \cdot \log t\} = f\{u\},$$

wenn wir $u = \log(i \cdot t^p)$ setzen. Für die Intensitätsskala wird daher:

$$\gamma_J = \frac{\delta S}{\delta(\log i)} = \frac{\delta f}{\delta u} \cdot \frac{\delta u}{\delta(\log i)} = \frac{\delta f}{\delta u} \text{ weil } \frac{\delta u}{\delta(\log i)} = 1.$$

Für die Zeitskala wird:

$$\gamma_Z = \frac{\delta S}{\delta(\log t)} = \frac{\delta f}{\delta u} \cdot \frac{\delta u}{\delta(\log t)} = \frac{\delta f}{\delta u} \cdot p \text{ weil } \frac{\delta u}{\delta(\log t)} = p.$$

Hieraus ergibt sich unmittelbar, dass

$$\frac{\gamma_Z}{\gamma_J} = p$$

ist.

III. Versuchsergebnisse und daraus resultierende Schlüsse und Gesetzmässigkeiten.

A. Allgemeines.

Die hier veröffentlichten Resultate stützen sich auf Versuche, die je nach der Art der untersuchten Emulsion 2—6 mal ausgeführt wurden. Einige Platten, wie z. B. *Perutz*-Silbereosin und *Perutz*-D zeigten so schöne Übereinstimmungen, dass wir eine einzige oder höchstens zwei Wiederholungen als ausreichend betrachteten. Andere dagegen ergaben teilweise so starke Schwankungen der Werte, dass wir die Versuche 5 und 6 mal ausführen mussten, um eine Gesetzmässigkeit erkennen zu können.

Die Densogrammbilder und Gradationskurven sind jeweils dem Versuch entnommen, der dem aus allen gleichartigen Versuchen berechneten Mittelwert am nächsten kommt. Sie sollen die Form und Richtung der Kurven demonstrieren.

Die Tabellen enthalten daneben die genauen Zahlenwerte für alle Versuche. Um aus den gelegentlich relativ stark von einander abweichenden Werten für γ eine eventuelle Gesetzmässigkeit klarer erkennen zu können, berechneten wir die arithmetischen Mittelwerte gleichartiger Versuche, die zusammen mit den entsprechenden Werten für den *Schwarzschild*-Exponenten p ebenfalls in Kurvenform dargestellt wurden.

Die Berechnung des Schwarzschild-Exponenten p, die sich, wie schon früher (auf S. 1247) angegeben, aus dem Quotient der γ-Werte von Zeit- und Intensitätsgradation ergibt, unterlag natürlich bei allen Kontrollversuchen gleicher Art noch stärkeren Schwankungen als die γ-Werte selbst. Wenn irgendwo, so war hier eine Mittelwertsberechnung besonders notwendig, um ein Bild vom wahrscheinlichen Verlauf über das photographierte Spektrum zu erhalten. Diese Mittelwerte wurden in der Weise berechnet, dass wir für jeden Versuch p für alle untersuchten Wellenlängen gesondert berechneten und aus deren Summe das Mittel bestimmten.

B. Die einzelnen Resultate.

1. Die Silbereosin-Platte von *Perutz*.

Von unseren Versuchsergebnissen sei zuerst das der *Perutz*-Silbereosinplatte angegeben. Diese Platte ergab die schönsten Gradationskurven aller von uns untersuchten Negativemulsionen. Wir konnten die Versuche wegen der Regelmässigkeit bereits nach der ersten Wiederholung abbrechen, zumal ein erster Vorversuch mit einer anderen Emulsion der gleichen Platte schon sehr ähnliche Werte ergeben hatte.

Fig. 2 und 3 zeigen die beiden densographierten Kurvenscharen, Fig. 2a und 3a die dazugehörigen Gradationskurven. Wie ersicht-

lich, ist die erzielbare Schwärzung grösser als der nur bis 4,5 reichende Messbereich unseres Densographen. Die Gradationskurven selbst zeigen bis zu einer Schwärzung von 4,0 keinerlei Tendenz zum Abflachen. Erst oberhalb 4,0 macht sich beim Kontrollversuch zwischen λ 470 mμ und 600 mμ eine schwache Abbiegung bemerkbar.

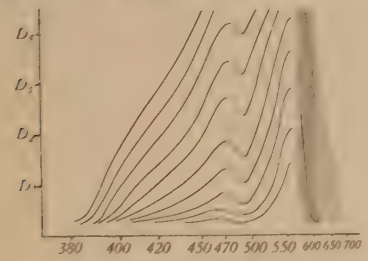


Fig. 2. Zeit.

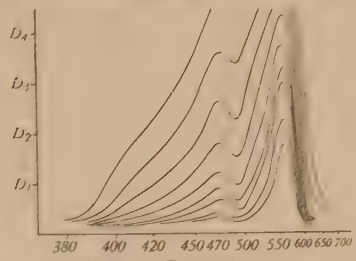


Fig. 3. Intensität.

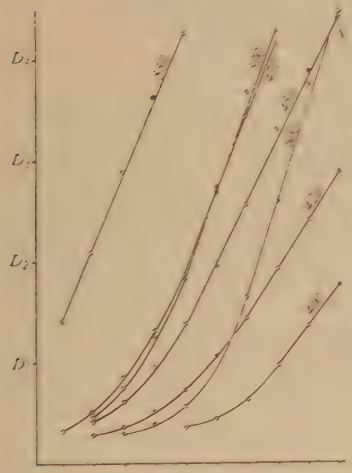


Fig. 2a. Zeit.

Fig. 3a. Intensität.

Fig. 4 zeigt den Verlauf von γ für Zeit- und Intensitätsskala, Mittelwerte aus den beiden Versuchen. Beide Kurven haben bis λ 550 mμ einen parallelen Verlauf. γ-Intensität ist immer steiler als γ-Zeit. Die Überschneidung bei λ 600 mμ ist möglicherweise auf Messfehler zurückzuführen. Wegen der enormen Steilheit des Densogramms auf der langwelligen Seite und der immer kleiner werdenden Intervalle von λ zu λ wird die Genauigkeit naturgemäss stets etwas geringer sein. Ähnliche Ungenauigkeiten finden sich bei weniger empfindlichen Emulsionen auch am kurzwelligen Ende. Das hat, wie z. B. Fig. 5a und 6a für die *Perutz*-D-Platte zeigen, seinen Grund darin, dass selbst bei längster Belichtungszeit der gerade Teil der Gradationskurve noch zu kurz, möglicherweise überhaupt noch nicht voll erreicht ist, so dass sich die Richtung nur unsicher angeben lässt.

Tatsache ist jedenfalls, dass hier wie auch bei manchen anderen Emulsionen der Unterschied zwischen γ-Z und γ-I an den Enden des Spektrums kleiner ist als in der Mitte, wie z. B. ausser Fig. 4 für die Silbereosin-Platte sehr gut Fig. 7 und Fig. 11 zeigen.

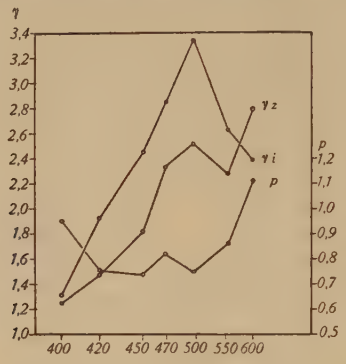


Fig. 4.

Dementsprechend weicht auch p in der Mitte mehr vom Wert 1 ab als an den Enden.

Ein Vergleich von γ mit der Sensibilisierungskurve der Silbereosinplatte zeigt keinerlei Parallelität, sondern eher ein reziprokes Verhalten, indem beispielsweise bei λ 500 mμ nahe an einem Sensibilisierungsminimum γ sein absolutes Maximum erreicht (wenn man vom unsicheren Wert für λ 600 mμ absieht), dagegen für das Sensibilisierungsmaximum bei λ 550 mμ ein Minimum.

Der Exponent p zeigt jedoch, wenigstens zwischen λ 420 mμ und λ 550 mμ, eine ausgesprochene Parallelität mit dem Empfindlichkeitsverlauf der Platte.

Tabelle 2 enthält alle Einzel- und Mittelwerte für die Silbereosinplatte.

Tabelle 2.

Silbereosin-Platte von *Perutz*.

λ mμ	400	420	450	470	500	550	600
Winkel Z_1 . . .	50,0°	53,9°	59,2°	65,8°	67,0°	65,5°	68,8°
Winkel Z_2 . . .	52,8°	58,2°	63,5°	68,0°	69,8°	67,1°	72,1°
Mittelwert der $\sphericalangle Z$	51,4°	56,0°	61,3°	66,9°	68,4°	66,3°	70,4°
γ_Z Mittelwert . .	1,25	1,48	1,83	2,34	2,52	2,28	2,80
Winkel J_1 . . .	49,5°	63,0°	67,2°	70,5°	72,8°	69,0°	69,0°
Winkel J_2 . . .	56,0°	62,2°	68,5°	71,0°	73,8°	69,5°	65,8°
Mittelwert der $\sphericalangle J$	52,7°	62,6°	67,8°	70,7°	73,3°	69,2°	67,4°
γ_J Mittelwert . .	1,31	1,93	2,45	2,85	3,34	2,63	2,39
p (Mittel)	0,95	0,77	0,75	0,82	0,76	0,86	1,19

2. Die D-Platte von *Perutz*.

a) Unbehandelt.

Der Charakterisierung der Silbereosinplatte lassen wir die der D-Platte folgen, weil sie in der Eindeutigkeit der Versuchsergebnisse fast ebenso gute Resultate wie jene ergab und gewisse Ähnlichkeit mit ihr zeigt.

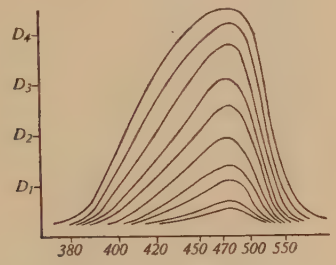


Fig. 5. Zeit.

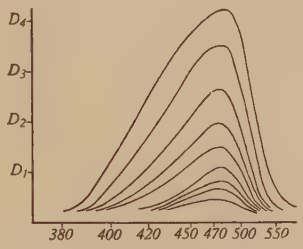


Fig. 6. Intensität.

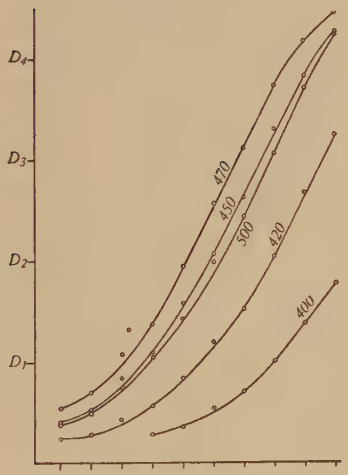


Fig. 5a. Zeit.

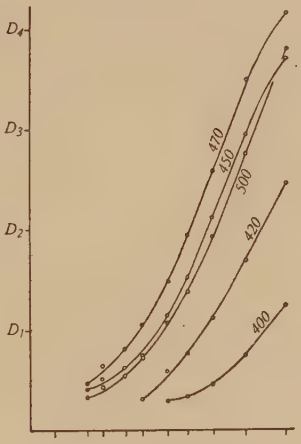


Fig. 6a. Intensität.

Wie die Densogramme der Fig. 5 und 6 zeigen, handelt es sich um eine praktisch nicht sensibilisierte Platte, die bei mittlerer Belichtungszeit schon von λ 500 mμ an keine Schwärzung mehr ergibt. Die maximal erreichte Schwärzungsintensität ist zwar geringer als bei der Silbereosinplatte, geht aber doch immer noch bis nahe an die Grenze des mit unserem Densographen messbaren Wertes 4,5 heran.

Die dazugehörigen Gradationskurven haben, wie die Fig. 5a und 6a zeigen, eine grosse Ähnlichkeit mit denen der Silbereosinplatte, und die entsprechenden γ-Werte gehen in ihrer Grössenordnung ebenfalls bis zu sehr hohen Werten hinauf (Fig. 7). Abgesehen von der Überschneidung von γ-Zeit und γ-Intensität am kurz-

welligen Ende zeigt sich auch bei der D-Platte ein Zurückbleiben von γ-Zeit gegenüber γ-Intensität, und zwar in stärkerem Grade in der Mitte der Kurve, während nach den Enden zu die Werte sich wieder stark nähern. Die leichte Überschneidung bei λ 400 mμ und 420 mμ kommt, wie schon bei der Silbereosinplatte besprochen

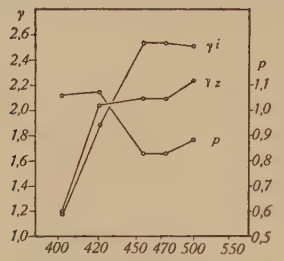


Fig. 7.

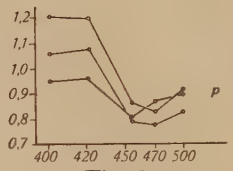


Fig. 8.

wurde, wahrscheinlich daher, dass infolge der geringen Empfindlichkeit der Platte das gerade Stück der Gradationskurven noch nicht endgültig erreicht ist. Ein ausgesprochenes Maximum für γ findet sich hier nicht, vielmehr ist die Gradation vermutlich wegen der fehlenden Farbstoffsensibilisierung im Gebiet höherer Empfindlichkeit so gut wie konstant. Im gleichen Intervall, d. h. von λ 450 mμ bis λ 500 mμ zeigt auch p keine nennenswerten Schwankungen. Ein Vergleich der Sensibilisierungskurve mit γ zeigt eine gewisse Parallelität vor allem für γ-Intensität, während die Kurve für p ziemlich genau reziprok verläuft. Obwohl sich im Exponenten p alle Versuchs- und Messfehler summieren, liegen die Werte unserer drei Versuche mit der (unbehandelten) D-Platte sehr nahe beieinander. Die drei Kurven in Fig. 8 s. o. demonstrieren diese Regelmässigkeit, die sich bei keinem anderen von uns untersuchten Negativmaterial in dieser Weise wiederholte. Tabelle 3 enthält die Zahlenwerte für die Versuche mit der unbehandelten D-Platte.

Tabelle 3.

Perutz D-Platte, unsensibilisiert.

λ mμ	400	420	450	470	500
Winkel Z_1 . . .	48,2°	62,2°	65,0°	66,0°	67,0°
Winkel Z_2 . . .	52,0°	63,2°	62,8°	62,6°	64,3°
Winkel Z_3 . . .	54,0°	66,1°	65,6°	64,8°	66,2°
Mittelwert der $\sphericalangle Z$	51,4°	63,8°	64,5°	64,5°	65,8°
γ_Z Mittelwert . .	1,21	2,04	2,10	2,10	2,23
Winkel J_1 . . .	49,6°	63,0°	69,2°	68,8°	69,0°
Winkel J_2 . . .	50,3°	61,3°	67,7°	68,0°	68,2°
Winkel J_3 . . .	49,1°	62,0°	68,5°	68,6°	67,8°
Mittelwert der $\sphericalangle J$	49,7°	62,1°	68,5°	68,5°	68,3°
γ_J Mittelwert . .	1,18	1,89	2,54	2,54	2,52
p (Mittel)	1,07	1,08	0,82	0,83	0,89

b) Sensibilisiert.

Mit der nicht orthochromatischen D-Platte gelangen uns auch in recht befriedigender Weise unsere Sensibilisierungsversuche. Die Sensibilisierung erfolgte mit Pinachromviolett (vgl. oben).

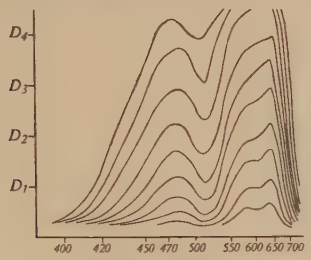


Fig. 9. Zeit.

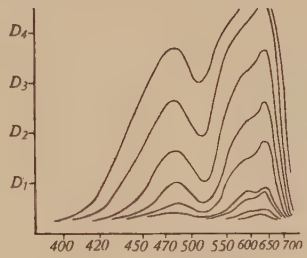


Fig. 10. Intensität.

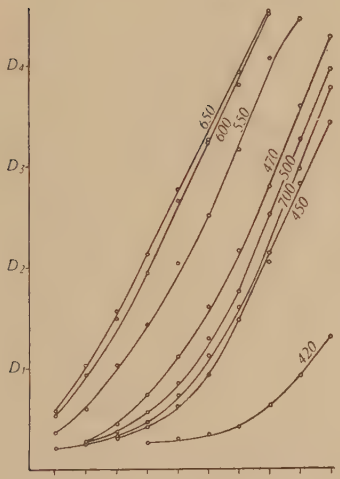


Fig. 9a. Zeit.

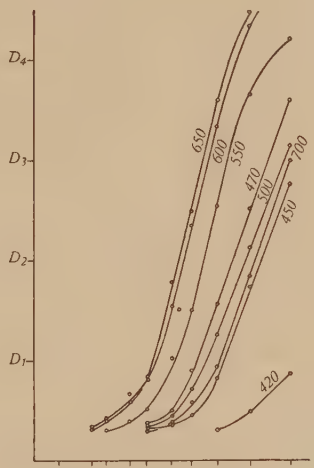


Fig. 10a. Intensität.

Die Densogramme der Fig. 9 und 10 zeigen, wie sich durch die Sensibilisierung die spektrale Empfindlichkeit erweitert hat. Gleichzeitig erkennt man eine Verschiebung im kurzwelligen Gebiet von λ 380 mμ nach λ 400 mμ. Die Sensibilisierung hat eine deutliche Lücke gleich nach λ 500 mμ und 2 Maxima etwa bei λ 480 mμ und oberhalb von λ 600 mμ, von denen jenes im roten Gebiet ebenso wie bei den später zu besprechenden panchromatischen Handelsemulsionen das grössere ist.

Sehr interessant ist auch der Vergleich zwischen den Gradationskurven resp. den γ-Werten der unsensibilisierten und der sensibilisierten Platte (Fig. 5a, 6a und 9a, 10a resp. Fig. 7 und 11). Die γ-Werte der sensibilisierten Platte sind nämlich im vergleichbaren Gebiet von λ 420 mμ bis λ 500 mμ durchwegs grösser, und

zwar zum Teil recht erheblich, wenn auch immer eine gewisse Parallelität beider Kurvenpaare bis λ 500 mμ erhalten bleibt. Darüber hinaus zeigt sich aber bei der sensibilisierten Platte ein gewaltiger Unterschied zwischen γ-Zeit und γ-Intensität, und von einer Parallelität ist so gut wie nichts mehr zu erkennen. Dagegen findet

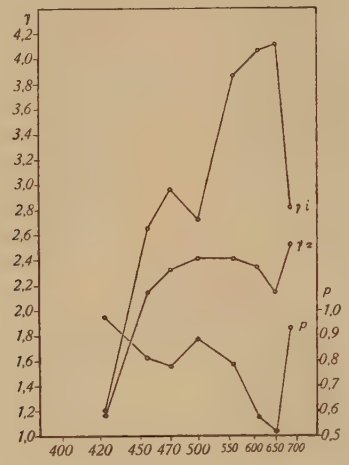


Fig. 11.

sich eine weitgehende Parallelität der Sensibilisierungskurve der mit Pinachromviolett behandelten D-Platte mit der Kurve für γ-Intensität, aber nur mit dieser und nicht mit der entsprechenden Zeitkurve. Der grosse Unterschied zwischen γ-Zeit und γ-Intensität führt naturgemäss dazu, dass auch p ausserordentliche Sprünge macht und zwischen Maximalwerten von fast 1,0 und einem Minimalwert von wenig über 0,5 beinahe wie ein Spiegelbild der Kurve γ-Intensität aussieht. Am Anfang des Spektrums bei λ 420 mμ und am Ende bei λ 700 mμ nähern sich die γ-Werte jedoch wieder in gleicher Weise wie bei der unsensibilisierten Platte und der Silbereosinplatte. Die Eigenschaft, dass sich die γ-Werte an den Enden der Spektren erheblich näher liegen als in der Mitte, scheint also für einige Negativmaterialien gesetzmässig zu sein, während sich bei anderen Materialien, wie z. B. bei den Planfilmen *Kodak* Super Sensitive und *Agfa* Superpan nichts Derartiges erkennen liess. Bei den zuletzt genannten laufen die γ-Kurven durchwegs fast genau parallel, wie Fig. 14 und 17 erkennen lassen.

3. Der *Kodak* Super Sensitive Planfilm.

Charakteristisch für den panchromatischen *Kodak* Super Sensitive (SS) Planfilm ist eine recht weiche und über das ganze Spektrum ziemlich gleichmässige Gradation, wenn man γ_∞ als Massstab wählt. Doch muss man berücksichtigen, dass das gerade Stück der Grada-

tionskurven je nach der Sensibilisierung sich früher oder später einstellt resp. auch zu verschiedenen Zeiten aufhört. Wie die densographierten Empfindlichkeitskurven in Fig. 12 und 13 erkennen lassen, nimmt die Schwellenwertsempfindlichkeit, d. h. hier die erreichbare Schwärzung, ziemlich stetig bis etwa λ 630 mμ zu, um dann plötzlich abzubrechen. Mit zunehmender Belichtungszeit resp.

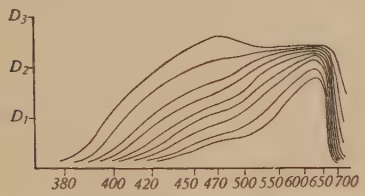


Fig. 12. Zeit.

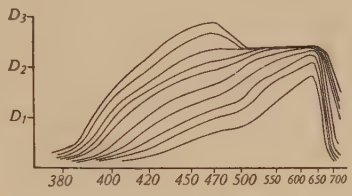


Fig. 13. Intensität.

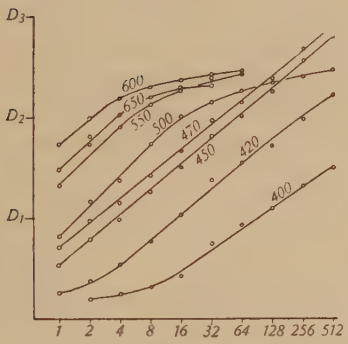


Fig. 12a. Zeit.

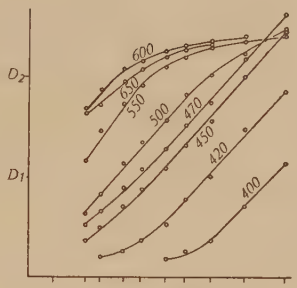


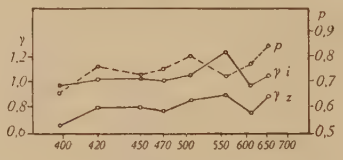
Fig. 13a. Intensität.

Intensität gleicht sich der Unterschied aus. Von der 8. Belichtungsstufe an tritt sogar eine Umkehrung ein, indem die Empfindlichkeit hier, immer durch die Schwärzung gemessen, bis λ 470 mμ merklich grösser ist als oberhalb davon. Ja es zeigt sich, wenn wir die Zeitskala betrachten, oberhalb von λ 500 mμ bis λ 650 mμ von der 6. Belichtungsstufe an eine fast vollständige Solarisation. Diese sehr grosse Verschiedenheit der Empfindlichkeit innerhalb des Spektrums erklärt auch, dass die Gradationskurven bei dem von uns gewählten Belichtungsintervall im langwelligen Gebiet viel kürzer ausfallen mussten als im kurzwelligen. Streng genommen müsste man also, um einen praktisch brauchbaren Vergleich zu erhalten, hier nicht γ_∞ messen, sondern die Richtung der Gradationskurven für die mit einer bestimmten Lichtmenge erzielte Schwärzung. Ist doch z. B. bei der 2. Belichtungsstufe der in Fig. 12a wiedergegebenen Kurve für λ 420 mμ, die einer Belichtungszeit von 2 Sekunden entspricht und eine Schwärzungsintensität von ca. 0,35 aufweist, γ nicht ganz 0,45; bei λ 650 mμ dagegen erreicht unter gleicher Belich-

tungszeit von 2 Sekunden die Schwärzung den Wert 1,8 und γ (in diesem Fall γ_∞) den Betrag von 0,86. Ähnlich, nur umgekehrt, liegen die Verhältnisse bei langer Belichtungszeit. Betrachten wir an Hand der Fig. 12a wieder die Wellenlängen λ 420 mμ und λ 650 mμ, diesmal für die 6. Belichtungsstufe, d. h. für 32 Sekunden: γ hat für λ 420 mμ bei dem in der Figur als Beispiel gewählten Versuch den Wert 0,86 (Mittelwert aller Versuche 0,90), ist also genau so gross wie γ_∞ für λ 650 mμ bei 2 Sekunden Belichtung. Bei λ 650 mμ ist aber jetzt die Solarisation fast vollständig eingetreten, so dass γ kaum noch 0,05 beträgt. Eine annähernd gleiche, besser gesagt ähnlich verlaufende Gradation finden wir für alle Wellenlängen also nur innerhalb eines recht bescheidenen Belichtungsintervalles, etwa zwischen 3 und 8 Sekunden. Diese Tatsache ist ja auch in der Praxis, besonders in der Porträtphotographie, bis zu einem gewissen Grade bekannt, wo sie sich in der stets zu hellen Wiedergabe der roten Lippen bemerkbar macht, wobei gleichzeitig auch die feinen Helligkeitsunterschiede reichlich belichteter rosiger Hautpartien infolge der frühzeitigen Solarisation gefährdet oder ganz verwischt werden. Daraus erklärt sich auch die Vorschrift, den *Kodak* SS Film lieber etwas zu knapp als zu reichlich zu belichten.

Sehen wir davon ab, dass γ_∞ innerhalb des Spektrums bei ganz verschiedenen Belichtungszeiten resp. Intensitäten erreicht wird, und vergleichen wir nur Zeit- und Intensitätsserien an sich miteinander, so zeigt sich folgendes: Das Bild der Sensibilisierungskurve sieht bei beiden Belichtungsserien auf den ersten Blick sehr ähnlich aus (Fig. 12 und 13). Die maximal erzielbare Schwärzung weist mit zunehmender Wellenlänge immer kleinere Unterschiede auf und ist für λ 550 mμ bis λ 650 mμ so gut wie gleich, was als Folge der Solarisation im langwelligen Gebiet anzusehen ist.

Von einer Ähnlichkeit der Sensibilisierungskurven mit den Kurven für γ_∞ kann höchstens bis λ 550 mμ die Rede sein (Fig. 14).



Fig, 14.

Oberhalb hiervon gehen beide Kurven infolge des ausserordentlich niedrigen Schwellenwertes für rot und orange genau reziprok. Der Unterschied zwischen γ_∞-Zeit und γ_∞-Intensität ist mit durchschnittlich 0,2 gering und abgesehen von einem Maximum bei λ 550 mμ recht gleichmässig über das ganze Spektrum. p macht deshalb auch keine grossen Sprünge. Es beginnt mit einem absoluten Minimum von 0,67 bei λ 400 mμ, um nach relativ geringen

Schwankungen mit einem absoluten Maximum von 0,86 bei λ 650 mμ zu enden. Die angegebenen Werte resultieren aus fünf gleichartigen Versuchen. Der letzte Versuch ergab trotz einer abweichenden Entwicklung mit Metol-Hydrochinon praktisch dieselben Resultate wie die mit Glycin entwickelten Aufnahmen.

Interessant ist die Tatsache, dass die Rotempflindlichkeit beim höchstempfindlichen Panfilm-Material des Handels (*Kodak* SS und *Agfa* Superpan) zu Anfang sehr hoch ist, um dann rasch abzunehmen und zur Solarisation zu führen. Bei der von uns nachträglich panchromatisch gemachten *Perutz*-D-Platte (Fig. 9 und 10) ist sie dagegen anfangs sehr gering, bei der Intensitätsserie sogar fast nicht messbar, um mit zunehmender Belichtung fast gradlinig anzusteigen und den Messbereich des Densographen weit zu überschreiten (Fig. 9a und 10a).

Tabelle 4 enthält die Zahlenwerte für die Versuche mit dem *Kodak* Super Sensitive Film.

Tabelle 4.

Kodak Super Sensitive Planfilm (panchromatisch).

λ mμ	400	420	450	470	500	550	600	650
Winkel Z_1 . . .	36,0°	43,5°	42,0°	40,0°	44,0°	45,0°	42,0°	51,5°
Winkel Z_2 . . .	35,0°	41,0°	40,0°	38,5°	45,0°	44,0°	38,0°	41,0°
Winkel Z_3 . . .	31,3°	36,0°	35,5°	36,7°	39,8°	43,0°	38,0°	39,2°
Winkel Z_4 . . .	32,7°	36,3°	40,6°	38,5°	39,4°	37,0°	28,0°	36,0°
Winkel Z_5 . . .	33,6°	38,0°	37,0°	36,1°	40,5°	43,8°	42,5°	43,0°
Mittelwert $\sphericalangle Z$.	33,7°	39,0°	39,0°	38,0°	41,7°	42,5°	37,7°	42,1°
γ_Z Mittel	0,67	0,81	0,81	0,78	0,87	0,92	0,77	0,90
Winkel J_1 . . .	44,5°	48,5°	47,0°	47,0°	47,5°	45,0°	38,0°	54,0°?
Winkel J_2 . . .	46,0°	48,0°	48,5°	48,0°	46,3°	54,0°	47,0°	40,0°
Winkel J_3 . . .	47,0°	48,0°	48,3°	48,0°	47,0°	52,5°	48,5°	43,5°
Winkel J_4 . . .	44,0°	44,0°	44,8°	43,3°	48,4°	52,8°	39,5°	38,8°
Winkel J_5 . . .	43,0°	43,0°	43,2°	42,4°	46,3°	52,8°	48,9°	57,0°?
Mittelwert $\sphericalangle J$.	44,9°	46,3°	46,3°	45,7°	47,1°	51,4°	44,4°	46,7°
γ_J Mittel	1,00	1,05	1,05	1,03	1,08	1,25	0,98	1,06
p (Mittel)	0,67	0,78	0,78	0,76	0,83	0,74	0,81	0,86

4. Der *Agfa* Superpan Planfilm.

Der *Agfa* Superpan Planfilm verhält sich ähnlich wie der eben besprochene *Kodak* SS Film. Die spektrale Empfindlichkeit bei kurzen Belichtungszeiten resp. Intensitäten nimmt wie beim *Kodak* SS Film gegen das langwellige Ende stetig zu, und zwar noch stärker als bei diesem. Das erreichte Maximum liegt dabei noch um ca. 20 mμ weiter gegen rot, d. h. bei λ 650 mμ (Fig. 15 und 16). Mit zunehmender Lichtmenge gleicht sich die Empfind-

lichkeit über das ganze Spektrum aus, was bei der 6. Belichtungsstufe, d. h. für unsere Zeitskalen bei 32 Sekunden erreicht ist. Jetzt bildet sich ein neues, sehr scharfes Empfindlichkeitsmaximum bei λ 550 mμ bis 560 mμ aus, während die Rotempfindlichkeit praktisch konstant bleibt, nachdem sie schon von der 3. Belichtungsstufe, also von etwa 4 Sekunden an, kaum mehr gewachsen ist.

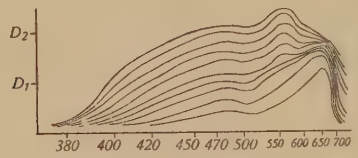


Fig. 15. Zeit.

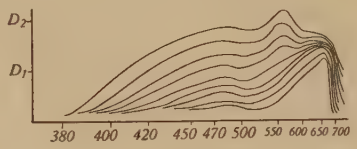


Fig. 16. Intensität.

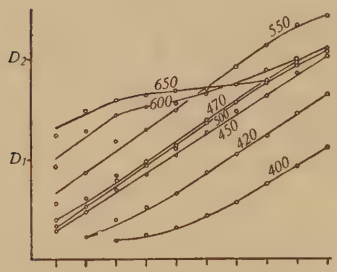


Fig. 15a. Zeit.

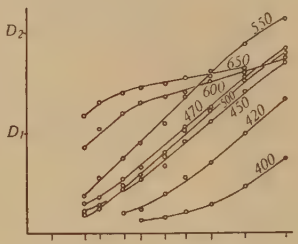


Fig. 16a. Intensität.

Auch hier finden wir also im Rot eine vollständige Solarisation, die sogar schon um zwei Stufen früher einsetzt als beim *Kodak* SS Film (vgl. Fig. 12 und 13).

Die Gradationskurven des Superpan Planfilms bieten, abgesehen von dem spät auftretenden Maximum oberhalb λ 550 mμ, fast das gleiche Bild wie das des *Kodak* SS Films. Nur sind sie durchwegs weniger steil (Fig. 15a und 16a). Liegt γ_∞ für die Zeitskalen beim *Kodak* SS Film zwischen 0,66 und 0,91, so finden wir beim Superpanfilm die Werte 0,38 und 0,72, entsprechend für die Intensitätsskalen beim *Kodak* SS Film 0,98 und 1,25 resp. beim Superpanfilm 0,69 und 0,94. γ_∞ ist also beim Superpanfilm durchschnittlich um den Betrag von 0,25 kleiner, die Gradation also sehr viel weicher als beim *Kodak* SS Film (vgl. Fig. 14 und 17).

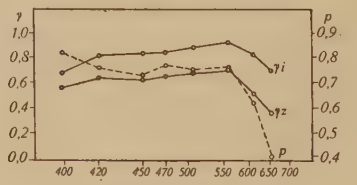


Fig. 17.

Die angegebenen Grössen sind die Mittelwerte aus sechs gleichartigen Versuchen. Durch das neue Sensibilisierungsmaximum bei λ 550 mμ und die erst oberhalb von 600 mμ einsetzende Solarisation verläuft die Gradation auch bis dorthin gleichmässiger als beim *Kodak* SS Film. Sie bildet bis λ 500 mμ für Zeit- und Intensitätsserien fast eine sanft ansteigende Gerade, während beim *Kodak* Film durch die lange Solarisationszone, die schon vor λ 550 mμ beginnt, Unregelmässigkeiten hervorgerufen werden.

Ein Vergleich der γ_∞-Kurven mit der Sensibilisierungskurve des Superpanfilms zeigt besonders für die mittleren Belichtungsstufen eine deutliche Parallelität, deutlicher jedenfalls als es beim *Kodak* SS Film der Fall ist. p dagegen macht ziemlich grosse Sprünge, die im wesentlichen genau entgegengesetzter Natur sind wie die beim *Kodak* SS Film. Zwischen der Kurve für p und den γ_∞-Kurven des Superpanfilms finden wir jedoch von λ 420 mμ ab einen weitgehenden Parallelismus. Eine ausgesprochene Gesetzmässigkeit für p ist nur insofern zu erkennen, als sich bei den hochempfindlichen Panemulsionen eine grössere Gleichmässigkeit findet, als wie wir sie bei den nicht oder nur schwach sensibilisierten Emulsionen fanden. Eine Ausnahme macht vielleicht die *Agfa* Extrarapid-Platte, die, wie im folgenden gezeigt werden soll, bezüglich ihres kleinen Empfindlichkeitsbereiches eine Mittelstellung einnimmt.

Tabelle 5.

Agfa Superpan-Planfilm (panchromatisch).

λ mμ	400	420	450	470	500	550	600	650
Winkel Z_1 . . .	32,3°	34,5°	33,0°	32,0°	33,0°	34,0°	26,0°	18,5°
Winkel Z_2 . . .	30,5°	35,5°	34,8°	37,8°	39,0°	42,0°	24,0°	15,5°
Winkel Z_3 . . .	30,2°	32,5°	32,7°	34,0°	34,1°	35,0°	28,0°	17,0°
Winkel Z_4 . . .	30,0°	30,5°	30,0°	31,6°	33,0°	35,0°	37,0°	30,8°
Winkel Z_5 . . .	28,8°	33,8°	34,2°	34,5°	35,0°	37,0°	31,6°	23,5°
Winkel Z_6 . . .	28,0°	30,6°	30,5°	35,0°	35,5°	32,3°	23,0°	20,0°
Mittelwert $\sphericalangle Z$.	30,0°	32,9°	32,5°	34,1°	34,1°	35,9°	28,2°	20,9°
γ_Z Mittel	0,58	0,65	0,64	0,68	0,70	0,72	0,53	0,38
Winkel J_1 . . .	37,0°	39,5°	41,0°	41,5°	48,5°	44,8°	41,0°	39,0°
Winkel J_2 . . .	35,8°	44,0°	46,0°	46,0°	47,0°	47,7°	44,3°	42,9°
Winkel J_3 . . .	34,2°	40,5°	39,2°	39,5°	41,5°	44,8°	41,5°	37,9°
Winkel J_4 . . .	34,7°	39,6°	38,1°	37,8°	38,1°	42,5°	36,0°	28,0°
Winkel J_5 . . .	32,0°	38,2°	39,0°	40,3°	39,2°	40,0°	37,0°	30,3°
Winkel J_6 . . .	35,0°	37,0°	39,2°	38,6°	40,0°	40,2°	41,3°	35,0°
Mittelwert $\sphericalangle J$.	34,8°	39,9°	40,5°	40,6°	42,4°	43,3°	40,2°	35,7°
γ_J Mittel	0,70	0,83	0,85	0,86	0,91	0,94	0,84	0,72
p Mittel	0,83	0,75	0,73	0,79	0,74	0,77	0,66	0,58

5. Die *Agfa* Extrarapid-Platte.

Die Versuchsergebnisse der *Agfa* Extrarapid-Platte stellen wir absichtlich an den Schluss unserer Arbeit, obwohl sie als die einer schwach orthochromatischen Platte eigentlich an den Anfang gehört hätten. Der Grund für die gewählte Reihenfolge liegt darin, dass trotz sechsfacher Wiederholung die mit der Extrarapid-Platte erhaltenen Resultate weitgehend voneinander differierten. Schienen auch die Densogramme aller Versuche auf den ersten Blick sehr gleichmässig zu sein, so zeigten sich schon beim Zeichnen der Gradationskurven grosse Unterschiede und ein stärkeres Herausfallen einzelner Punkte, wodurch die Festlegung der Kurven manchmal erheblich erschwert wurde (Fig. 18a und 19a).

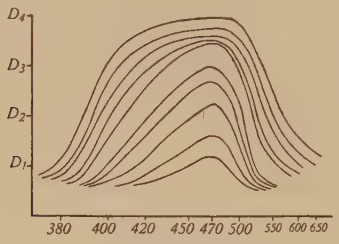


Fig. 18. Zeit.

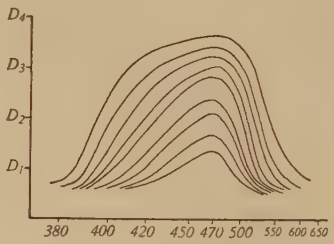


Fig. 19. Intensität.

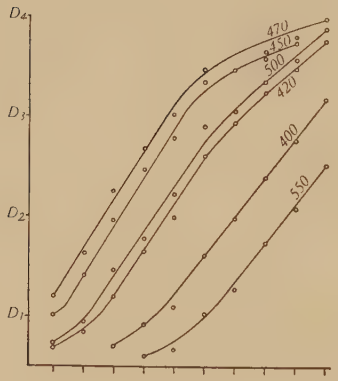


Fig. 18a. Zeit.

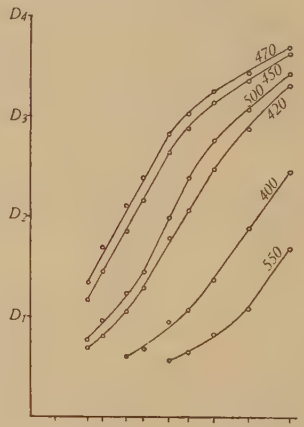


Fig. 19a. Intensität.

Bei der Berechnung von γ_∞ ergaben sich deshalb natürlich grosse Differenzen, die sich beim Endresultat für p noch deutlicher zeigten. In Fig. 21 haben wir für alle 6 Versuche getrennt p in Kurvenform eingetragen, um zu zeigen, wie verschieden die Resultate mit einer einzigen Emulsion ausfallen können; es handelt sich in unserem Fall um die Emulsionsnummer A 1328, die möglicherweise eine Ausnahme bildet. Denn es ist sonst eigentlich unverständlich, wie diese Schwankungen bei immer gleichen Versuchsbedingungen zustande kommen konnten, und das um so mehr, als wir in der Regel eine sehr gute Übereinstimmung bei den Wiederholungen erhielten, wie z. B. an den 3 Resultaten der *Perutz* D-Platte gezeigt wurde (Fig. 8).

Der Vollständigkeit halber wurden auch für die *Agfa* Extrarapid-Platte die Mittelwerte von γ_∞ für die Zeit- und Intensitätsserien sowie von p berechnet (Fig. 20). Doch möchten wir auf eine nähere Charakterisierung verzichten, da wir es bei den beobachteten Unregelmässigkeiten für mehr als gewagt halten, irgendwelche Gesetzmässigkeiten oder Schlüsse aus den Mittelwerten abzuleiten. Ein Vergleich der Fig. 21, die den Wert von p

für alle sechs Kontrollversuche getrennt enthält, mit Fig. 20 ergibt nämlich kaum eine einzige Kurve, die dem errechneten Mittelwert von p einigermassen nahe kommt. Wir verzichten deshalb bei dieser Platte auch auf die Zusammenstellung der Einzelresultate in Tabellenform.

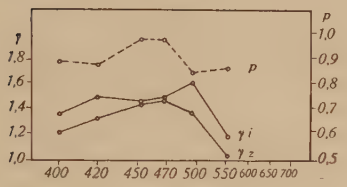


Fig. 20.

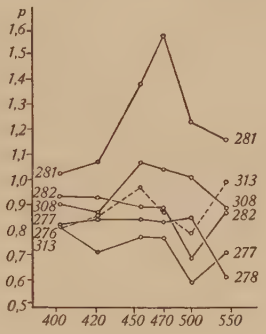


Fig. 21.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass wir die gleiche Emulsion der *Agfa* Extrarapid-Platte auch einem Sensibilisierungsversuch mit Chlorochrom unterzogen haben, der in seiner Einmaligkeit ein Ansteigen der Gradation über das ganze vergleichbare Spektralgebiet ergab. Eine Wiederholung des Versuchs war leider nicht möglich, weil der Farbstoff, wie schon früher erwähnt, nicht mehr erhältlich war.

Zusammenfassung der Resultate.

Untersucht wurden folgende Negativmaterialien:

a) *Perutz* Silbereosin-Platte.
b) *Perutz* D-Platte; unbehandelt und sensibilisiert.
c) *Kodak* SS Planfilm.
d) *Agfa* Superpan-Planfilm.
e) *Agfa* Extrarapid-Platte.

Die hiermit durchgeführten Untersuchungen waren folgende:

1. Aufnahme des Spektrums einer Wolfram-Vakuum-Lampe in zehnstufigen Zeit- und Intensitätsskalen und Entwicklung bis γ_∞. Das zur Abstufung der Intensitäten nötige Graufilter wurde durch stufenweise Belichtung einer photographischen Platte erhalten.

2. Bestimmung der Schwärzung mit Hilfe des *Goldberg*-Densographen.

3. Aufzeichnung der Gradationskurven für bestimmte Wellenlängen und Bestimmung der Richtung ihres geraden Abschnittes (γ_∞).

4. Vergleich der Gradation von Zeit- und Intensitätsskalen für verschiedene Wellenlängen durch Berechnung des *Schwarzschild*-Exponenten p.

5. Sensibilisierung nichtsensibilisierter Schichten (mit Pinachromviolett, Höchst) und Vergleich der Resultate mit denen der unbehandelten Schicht.

Aus den Versuchen (bzw. den daraus gewonnenen Mittelwerten) ergeben sich folgende Gesetzmässigkeiten:

a) Die Intensitätsskalen führen fast ausnahmslos zu steileren Gradationskurven als die Zeitskalen. Deshalb wird der *Schwarzschild*-Exponent p in der Regel nicht grösser als 1 (abgesehen von drei Fällen).

b) Bei photographischen Schichten mittlerer Empfindlichkeit (nicht merkbar sensibilisiert, orthochromatisch oder nachträglich sensibilisiert) ist der Unterschied zwischen der Gradation der Zeit- und Intensitätsskalen an den Enden des Spektrums kleiner als bei den dazwischen liegenden Wellenlängen. Die Werte für p sind dementsprechend an den Enden stets grösser als in der Mitte. (Bei der sensibilisierten *Perutz* D-Platte liegt p z. B. zwischen maximal 0,97 und minimal 0,51).

c) Die Gradation für die verschiedenen Wellenlängen, graphisch dargestellt, zeigt bei allen Negativmaterialien eine deutliche Parallelität mit den entsprechenden Sensibilisierungskurven. (Wenn auch nicht immer für beide Arten, so doch entweder für γ_∞-Zeit oder für γ_∞-Intensität).

d) Die graphische Aufzeichnung von p ergibt in den meisten Fällen ziemlich genau das Spiegelbild der Sensibilisierungskurve.

e) Bei den höchstempfindlichen panchromatischen Emulsionen zeigen sich wegen der relativ flachen und über das ganze Spektrum ziemlich gleichmässig verlaufenden Gradation die unter c) und d) genannten Eigenschaften nicht so deutlich. Der unter a) erwähnte Unterschied zwischen γ_∞-Intensität und γ_∞-Zeit ist hier aber trotz des grösseren Empfindlichkeitsbereiches (von λ 400 mμ bis λ 650 mμ) sehr deutlich und weniger grossen Schwankungen unterworfen als wie bei den unter b) genannten Materialien. p wird deshalb für die von uns untersuchten Schichten nie grösser als 0,86, anderseits aber auch nie besonders klein. Von einer Ausnahme abgesehen liegen seine Werte zwischen 0,66 und 0,86.

f) Für die Praxis dürfte noch die Feststellung von Interesse sein, dass bei den höchstempfindlichen panchromatischen Emulsionen wegen der hohen Empfindlichkeit für langwelliges Licht γ_∞ für die langen Wellen viel früher erreicht wird als für die kurzen. Haben die Gradationen für die kurzwelligen Strahlen ihre maximale Steilheit endlich erreicht, dann sind die langwelligen infolge der Solarisation bereits vollständig abgeflacht.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt in der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel. Es sei uns gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *A. L. Bernoulli* für viele wertvolle Ratschläge und sein stets förderndes Interesse an unserer Arbeit herzlich zu danken.

Basel, Physikalisch-chemische Anstalt der Universität.

Lebenslauf.

Ich, Wolfgang Eberhard Brückner, seit Dezember 1933 Baslerbürger, bin am 5. Mai 1904 in Würzburg geboren als Sohn von Dr. Arthur Bernhard Brückner, Professor für Augenheilkunde an der Universität Basel, und seiner Gattin Hertha Ottilie geb. Teichmüller. Durch Übersiedlung der Eltern kam ich mit 3 Jahren nach Königsberg, wo ich vom Herbst 1911 an den ersten Schulunterricht erhielt, und durch eine weitere im Mai 1912 erfolgende Übersiedlung nach Berlin-Lichterfelde. Nach fast 4jährigem Besuch der dortigen Berthold Otto-Schule trat ich daselbst im Oktober 1916 in das humanistische Schiller-Gymnasium ein. Durch die Berufung meines Vaters als ordentlicher Professor an die Universität Jena kam ich im Frühsommer 1920 an das humanistische Gymnasium in Jena, das ich zu Ostern 1924 mit dem Reifezeugnis verliess in der Absicht, das Studium eines Maschineningenieurs zu ergreifen. Ich folgte meinen Eltern nach Basel, weil mein Vater bereits im Herbst 1923 einer Berufung an die dortige Universität Folge geleistet hatte. Da die Studienjahre an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich jeweils erst im Oktober beginnen, benutzte ich einen Teil des Sommersemesters zum Besuch einiger Vorlesungen an der Universität Basel. In der Folge trat ich als Volontär in die elektrotechnische Spezialfabrik von G. Meidinger & Cie. in Basel ein, wo ich von Mai bis September 1924 in verschiedenen Abteilungen praktisch arbeitete. Das Studienjahr 1924/25 verbrachte ich in Zürich als Studierender an der Abteilung für Maschineningenieurwesen und Elektrotechnik der E. T. H. Verschiedene Gründe veranlassten mich hierauf, dieses Studium abzubrechen und im Oktober 1925 in die Abteilung für Landwirtschaft an der E. T. H. überzutreten. Das Studium an dieser Abteilung wurde 1927/28 durch einen einjährigen Urlaub unterbrochen, in dessen Verlauf ich das obligatorische halbe Jahr landwirtschaftlicher Praxis als Eleve auf einem Gut in Ostpreussen absolvierte (Sommer 1927) und ein Semester an der Technischen Hochschule in München immatrikuliert war (Winter 1927/28). Als Ergänzung in praktischer Hinsicht nahm ich im Oktober 1929 an einem 4-wöchigen Kursus zur Ausbildung von Landkraftschlepperführern in der „Deulakraft“ (Deutsche Landkraftführerschule) in Zeesen bei Berlin teil. Nach Erlangung des Diploms eines Ingenieur-Agronomen verliess ich Zürich im Sommer 1930 endgültig. Die Aussichten, mit dem Diplom in der landwirtschaftlichen Laufbahn

unter den gegebenen Umständen ein entsprechendes Tätigkeitsfeld zu finden, erwiesen sich aber als sehr gering. Daher kam ich zu dem Entschluss, mich der wissenschaftlichen Photographie zuzuwenden. Ich begann deshalb im Wintersemester 1930/31 unter gleichzeitigem Besuch verschiedener naturwissenschaftlicher Vorlesungen und Übungen, speziell solcher physikalischer, chemischer und physikalisch-chemischer Natur, unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli und Herrn Prof. Dr. Fr. Bürki an der Physikalisch-Chemischen Anstalt der Universität Basel den experimentellen Teil vorliegender Arbeit, die im Frühjahr 1934 abgeschlossen wurde. Nebenbei hatte ich im Laufe der Zeit vielfach Gelegenheit, meine Kenntnisse auch nach der praktischen Seite zu erweitern durch die Ausführung zahlreicher Arbeiten aus der photographischen Praxis.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der nachfolgenden Herren Professoren und Dozenten: In München: H. Ammann, Otto Graf, H. Loew, J. Popp; in Basel: A. L. Bernoulli, P. Buchner, Fr. Bürki, Fr. Fichter, A. Hagenbach, F. Rintelen †, H. Rupe, G. Senn; in Zürich: E. Böhler, M. ten Bosch, A. Carrard, Cherbuliez, E. Diserens, M. Düggeli, E. Ermatinger, R. Faesi, W. Frei, W. v. Gonzenbach, M. Grossmann, G. Guggenbühl, H. Gugler, W. Halter, A. Hirsch, P. Jaccard, C. Keller †, M. Kleiber, L. Kollros, M. Küpfer, E. Laur, H. Leemann, F. Machatschek, F. Medicus, E. Meissner, H. Moos †, P. Niggli, A. Peter, G. Pizzo, M. Rikli, E. Rüst, H. Schardt †, A. Schellenberg, P. Scherrer, O. Schlaginhaufen, O. Schneider-Orelli, C. Schröter, P. Seippel, A. Sprecher, A. Stern, W. D. Treadwell, A. Volkart, G. Wiegner, E. Winterstein, A. Wreschner †, J. Zemp.

Für die wissenschaftliche Förderung und die Vermittlung praktischer Kenntnisse möchte ich an dieser Stelle allen hier Genannten sowie deren ungenannten Helfern und allen denen meinen Dank aussprechen, die mir bei den zahlreichen Übungen und praktischen Aufgaben mit Rat und Tat zur Seite standen. Vor allem danke ich aber den Herren Prof. Dr. A. L. Bernoulli und Prof. Dr. Fr. Bürki herzlich für ihr Interesse und die mannigfachen Anregungen, die sie mir bei der Bearbeitung des hier behandelten Themas zuteil werden liessen.